

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-368482

(43)Date of publication of application : 20.12.2002

(51)Int.Cl.

H05K 9/00

G23C 28/00

(21)Application number : 2001-175279

(71)Applicant : GUNZE LTD

(22)Date of filing : 11.06.2001

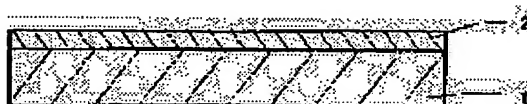
(72)Inventor : KIYAMA SHIGENORI
NODA KAZUHIRO
OKADA ATSUSHI

(54) ELECTROMAGNETIC WAVE SHIELDING MEMBER AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electromagnetic wave shielding member which is much more improved in visibility.

SOLUTION: A colored conductive layer is deposited particularly to the rear surface. Namely, this electromagnetic wave shielding member is provided at a substrate 1 with the colored conductive layer 2 consisting of a nitride (metal nitride) with a metal having electric resistance of 10^{-4} to $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$. Moreover, it is also possible to form a two- to three-layer structure by providing a metal conductive layer 3 of the metal itself on the colored conductive layer and moreover by providing the colored conductive layer on the conductive layer 3. The metal nitride layer is formed by sputtering the metal in the nitrogen gas. Since this member has a higher visibility like the electromagnetic wave shielding property when it is processed to a transparent member having a mesh pattern, it can be used more effectively to an image display apparatus such as PDP or the like. When the colored conductive layer is the copper nitride, it can be used as the good conductive layer of dark green color which is effective for visibility.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-368482

(P2002-368482A)

(43)公開日 平成14年12月20日(2002.12.20)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト(参考)
H 0 5 K 9/00		H 0 5 K 9/00	V 4 K 0 4 4
C 2 3 C 28/00		C 2 3 C 28/00	B 5 E 3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-175279(P2001-175279)

(22)出願日 平成13年6月11日(2001.6.11)

(71)出願人 000001339

グンゼ株式会社

京都府綾部市青野町膳所1番地

(72)発明者 樹山 茂憲

滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社研究開発部内

(72)発明者 野田 和裕

滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社研究開発部内

(72)発明者 岡田 淳

滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社研究開発部内

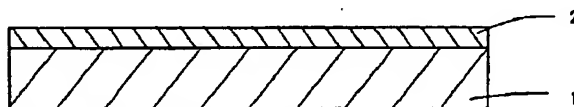
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電磁波シールド用部材とその製造方法

(57)【要約】

【課題】特に視認性に関し、より改善された電磁波シールド用部材を提供すること。

【解決手段】特に裏面にも着色導電層を設けることで解決する。つまり基板1に $10^{-4} \sim 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ の電気抵抗を有する金属とのチッ化物(チッ化金属)による着色導電層2が設けられている電磁波シールド用部材。更に該着色導電層の上に金属自身による金属導電層3も設けられ、更には該導電層3の上に該着色導電層も設けることができ、2~3の積層構造とすることもできる。該チッ化金属層は、金属を窒素ガス中でスパッタリングすることで形成される。該部材が網目パターン化された透明部材に加工されれば優れた電磁波シールド性と共に高い視認性を有するので、PDP等の画像表示装置への使用が一層有効になる。該着色導電層がチッ化銅であれば視認性に有効な暗緑色の良導電層となる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】基板 (1) に、 $10^{-4} \sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ の電気抵抗を有する金属とのチッ化物 (チッ化金属) による着色導電層 (2) が設けられていることを特徴とする電磁波シールド用部材。

【請求項 2】基板 (1) に、前記チッ化金属による着色導電層 (2) が下層 (2a) で、そして前記金属自身による導電層が上層 (3) で順次積層されていることを特徴とする電磁波シールド用部材。

【請求項 3】基板 (1) に、前記金属自身による導電層が中間層 (3a) で、そして前記チッ化金属による着色導電層がその両サイド (2b、2c) で順次積層されていることを特徴とする電磁波シールド用部材。

【請求項 4】前記金属が銅、ニッケル、クロム、アルミニウム、カルシウム又は亜鉛のいずれかである請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の電磁波シールド用部材。

【請求項 5】基板 (1) に対して、前記金属自身をターゲットとして窒素ガス中でスパッタリングを行い、チッ化金属層による着色導電層 (2) を形成されることを特徴とする請求項 1 に記載の電磁波シールド用部材の製造方法。

【請求項 6】基板 (1) に対して、次の (A)～(B) に記載の各工程が順次行なわれることを特徴とする請求項 2 に記載の電磁波シールド用部材の製造方法。

(A) 前記金属自身をターゲットとして窒素ガス中でスパッタリングを行い、下層 (2a) のチッ化金属による着色導電層を形成する第一工程、(B) 前記金属自身をターゲットとしてアルゴンガス中でスパッタリングを行うか又は電解メッキを行って、金属自身による導電上層 (3) を形成する第二工程。

【請求項 7】基板 (1) に対して、次の (C)～(E) に記載の各工程が順次行なわれることを特徴とする請求項 3 に記載の電磁波シールド用部材の製造方法。(C) 前記金属自身をターゲットとして窒素ガス中でスパッタリングを行い、下層 (2b) のチッ化金属による着色導電層を形成する第一工程、(D) 前記金属自身をターゲットとしてアルゴンガス中でスパッタリングを行うか又は電解メッキを行って、金属自身による導電中間層 (3a) を形成する第二工程、(E) 前記金属自身をターゲットとして窒素ガス中でスパッタリングを行い、上層 (2c) のチッ化金属による着色導電層を形成する第三工程。

【請求項 8】前記金属が銅、ニッケル又はクロムのいずれかである請求項 5～7 のいずれか 1 項に記載の電磁波シールド用部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は改良された電磁波シールド用部材とその製造方法に関する。該部材を網状パターン化して得た透明部材は、例えば CRT、PDP と

言った画像表示装置等から発せられる電磁波をシールドするのに有効利用される。

【0002】

【従来の技術】各種電子情報機器から発せられる電磁波は、他の電子機器の動作に悪影響を及ぼしたり、人体に対しても悪影響を及ぼすと言った理由から、それを防止する技術が検討され、既に実用化されているものもある。例えば身近な例として、最近開発され商品化もされている PDP (プラズマディスプレイ) は、(画像表示技術そのものの作用で悪影響を及ぼす電磁波が発せられ易くなっていることから) 全てこれを防止 (抑制) する対策が採られ販売されているのが実状である。

【0003】電磁波の防止対策の基本は、より低電気抵抗を有する材料をもってこれを適宜加工し電子情報機器に装着することであるが、例えば PDP の場合では、次のような方法が採られている。PET フィルム等の (プラスチック) 透明基板に、銅等によるメッシュ状導電性パターンを設け、そしてこの導電性パターンの表面を着色 (黒系統) する。この着色は視認性を高める為に行われる。そしてこの全面を支持性のある透明基材 (ガラス板等) でカバーし一体化する。こうして得られたものは、十分な電磁波シールド性を有する透明板であり、これを PDP 画面の前面に装着して使用する。

【0004】該パターン化の手段には、例えば次のような方法が採られている。銅による導電性パターンの場合では、(PET フィルム等の) 透明基板に、まず銅を化学メッキして後、電解メッキを行って所望する厚さの銅層を設ける。次にこれをフォトリソエッチング等によりメッシュ化する。最後に形成された銅メッシュパターン表面 (露出部分) を着色する。又、銅メッキされた繊維によるメッシュを該基材に貼着して該ガラス板等で挟持固定すると言った様な方法である。これらの製造に際しては、効率的な電磁波シールド性、透明性 (明るさ)、満足できる視認性 (長時間見ても目に疲れがない) 等を十分に考慮し、まず可能な限り透明性の高い基材を使い、該パターンの仕様 (幅、高さ、ピッチ/開口率等) が決定されている。

【0005】本発明者等は、先に電磁波シールド性透明部材として、例えばまず銅等の導電材をターゲットとしアルゴン等の不活性ガス中でスパッタリングを行って導電性薄膜層を設け、そして該層の上に電気メッキして銅等の導電材厚膜層を積層した後、フォトリソエッチング (写真製版と酸によるエッチング処理) を行いメッシュパターン化し、最後に上層を着色することに関し、数種類の特許出願を行った。この技術は優れたものとして評価され、既に一部では実用に供されてもいる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、電磁波シールド部材の需要の拡大と共に、要求される品質・性能も高くなってきている。例えば PDP に関しては、視認性

の更なる改良が求められるようになってきた。本発明者等は、この改良要求に答える為に、まず現在行われている（表面の片面着色による）視認性の発現作用について改めて検討を開始した。その結果意外なことに、視認性は表面の着色のみではなく、裏面の着色の有無によっても変化することが判った。この原因は視認性に良くない色が裏面にあると、この色が画面に反射し、反射光として、本来の画像の色に混色となって目に映ってくることにあるのではないかと考えた。

【0007】そこで、本発明等は、前記の検討結果に基づき、裏面も着色された導電層を有する電磁波シールド用部材の開発研究を開始した。その結果遂に極めて有効な解決手段を見出すことができ、本発明に到達することができた。

【0008】

【課題を解決する為の手段】つまり本発明は、請求項1に記載するように、基板（1）に、 $10^{-4} \sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ の電気抵抗を有する金属とのチッ化物（チッ化金属）による着色導電層（2）が設けられていることを特徴とする電磁波シールド用部材である。そして更に該

発明に対して、これに積層手段を加えた多層構成の発明として、請求項2と3が提供される。更に以上の各発明に対して、好ましい発明として請求項4も提供される。

【0009】又、前記各電磁波シールド用部材の製造方法に関する発明として、請求項5～7が提供される。更には、これら各製造方法にあって、好ましい発明として請求項8が提供される。本発明は以上の通りであるが、より詳細には次の実施形態で説明することにする。

【0010】

【発明の実施の形態】まず、特に $10^{-4} \sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ の電気抵抗（つまり体積抵抗率）を有する金属とのチッ化物（つまりチッ化金属）が選択されたのは、次のような作用効果による。但し該チッ化物には窒素原子3個の結合によってなるアジ化金属もあるがこれは含まれない。安全性に欠けることが理由である。

【0011】まず、このチッ化金属と言う化合物が、それ自身、良電導体であること。このことは、これのみでの単体層でも有効に電磁波シールドが可能になり、更に他の金属層でもってより厚層にしたい場合には、チッ化金属層自身が陰極電極として作用するので、直ちに電気メッキにて厚層化を計ることもできる。

【0012】又、該チッ化金属は、それ自身、灰～青色、褐色、緑～黒色、橙～赤等に着色した有色体であること（因みに例えばチッ化銅は暗緑色、チッ化クロムは灰褐色、チッ化ニッケルは黒色、チッ化カルシウムは黒色、チッ化アルミニウムは灰青色、チッ化亜鉛は緑黒色等）。このことは敢えて視認性発現の為に銅等で必要とする化学酸化等による着色工程を必要としないことになり、製造工程上、極めて有効になると共に銅等によるメッシュパターンで見られる、別途行う化学的着色に伴っ

て起こる電気抵抗の変化への危惧も全くないことにもなる。ここで該チッ化金属の色は、後述するように、イオン化窒素は6通りの中のいずれかの酸化状態を採るので、従って金属原子と窒素原子との結合数が一定でない場合がある。それによって色調は若干変わるが、その色も同色系の中での変化であり、そのことが本発明を疎外するようなことでもない。

【0013】又、更に該単体金属と同じ無機酸成分で溶解（エッチング）すること。これは、例えば下層と上層とが異なる金属層で形成されている電磁波シールド用部材では、フォトエッチング法によるメッシュパターン化において、多くの場合異なる2種のエッチング液を使用して、2回のエッチング操作をするが、これが同じエッチング液条件で一回のエッチングでパターン化を行うことができることになる。又、更に導電層を形成する基板（1）に対しての密着性も良好であること等の理由によるものである。尚、一般に導電金属層は空气中で酸化するものが多いので、防錆の為の何らかの手段が採られるが、該チッ化金属層は敢えてその必要もないのも有利である。

【0014】具体的に、前記チッ化金属を形成する $10^{-4} \sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ の金属は、まず窒素よりも陽性の金属であり、周期律表において、周期で3～6、族で1～8の範囲内にまたがる金属群の中から選択されることになるが、しかしこの中にあっても、あまり望ましくないものもあるので、実際に選択する場合には事前によく検討することが望まれる。例えば、あまり望ましくない金属としては、水分によって加水分解され易い、例えばアルカリ金属類とか、チッ化銀等に見られる熱とか衝撃に対する安定性に欠けるような金属は、好ましいものとは言えない。又、酸にも溶解し難く、余りにも安定性の高いチッ化物（これはフォトエッチング法にてメッシュパターン化する場合にエッチングも困難）、例えば周期律表で窒素に近いチタン、ニオブ、タンタル等も好ましいものとは言えない。

【0015】以上のような点と、更に製造の容易さ、取り扱い易さ、視認に有効な色等のことも考慮すると好ましい金属としては次のようなものが挙げられる。それは銅、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、錫、クロム、ニッケル、コバルトである。更にこの中でも好ましいものは、請求項4に記載するように、錫、コバルトを除く他の金属である。

【0016】主発明である請求項1では、前記チッ化金属が着色導電層（2）となって、基板（1）面上に、単層（2）で構成されている発明であるが、まず該層の厚さとしては、この単層のみで電磁波シールド用部材とする場合と、請求項2又は3のように積層構成にする場合とによって異なる。つまりこれは、有効な電磁波シールド発現には、所定の厚さも必要な条件であるからである。面抵抗として少なくとも $10^{-2} \Omega/\square$ 以下程度が

得られる様な層厚設定が望まれる。

【0017】又、基板(1)としては、一般に電気絶縁性のセラミックス製、ガラス製、プラスチック製の厚さ約0.1～5mm程度のシート状物であるが、その特性(耐熱性、耐薬品性、物性等)はその使用形態等により決まる。例えばPDPの様な該基板を通して中(画像)も見たい用途に対しては、第一条件として可能な限り透明性の高い基板である必要がある。従って透明性は必要でない用途では、半～不透明であっても良いと言うことになる。

【0018】多くの場合はプラスチック製基板が使われる。これには例えば、ポリメチルメタアクリレート、ポリスチレン又はスチレンとアクリロニトリル又はメチルメタアクリレートとの共重合体、ポリ(4-メチルペンテン-1)、ポリプロピレンとかシクロペンテン、ノルボネン、テトラシクロドデカン等の環状オレフィンモノマーによる単独又はエチレン等の共重合による非晶性環状オレフィンポリマー、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、ポリエーテルサルホン、ポリカーボネート、各種液晶性ポリマー等による成形基板が挙げられる。

【0019】一方、請求項2では、前記請求項1の基板(1)上に設けられたチッ化金属による着色導電層を下層(2a)として、更に該層上に前記金属自身による導電層が上層(3)として設けられる、三層からなる電磁波シールド用部材である。ここで二層構造として提供するのは、次のような効果もあるからである。該チッ化金属層のみでは、効率的電磁波シールドを行うのに必要とする導電層厚が、製造上容易に、迅速に得られ難いとか、該チッ化金属のみで形成されたメッシュパターンが強度的(衝撃とか、環境雰囲気等に対する耐性)に弱いとか、更にはチッ化金属層のみでは必要とする電気抵抗が若干大きいような場合に、該抵抗のより小さい金属でもって積層しそれをカバーしたい場合があるからである。

【0020】前記二層の場合の層厚構成は、前記するように、少なくとも効率的電磁波シールドが行えるに必要な全厚(下層+上層)が確保できるように、その中で適宜決めればよいが、前記上層(3)を設けることの意義から、下層(2a)よりも厚く構成するのが良い。

【0021】又、前記下層(2a)と上層(3)の材質の組み合わせであるが、一般的にはより高い層間密着力を得ると言う点からは、該下層のチッ化金属における金属と同じ金属をもって該上層とするのが望ましい。しかし下層が窒素原子を含んでいるためか、異なる組み合わせでも意外と層間密着力が良いので、他により有効な作用効果が得られるのであれば、異なる組み合わせも有効である。

【0022】尚、前記二層構成の場合、下層(2a)には既に視認の為の有効色が付与されているので、裏面か

ら視認しても良い状態にあるが、上層(3)は視認の為の有効色を有していない。従って何らかの手段で別途表面着色の必要がある。この点だけを探ってみれば、一般に行われていることと同じであるが、本発明の主たる課題の裏面からの視認条件が既に達成されているので、この従来からの着色手段を採っても、本発明は十分達せられていることになる。

【0023】そしてもう一つの積層構成として提供する請求項3は、前記請求項2における上層(3)に、更に下層(2a)と同じ層を積層すると言う三層からなる発明である。つまり上層(3)の導電金属層が中間層(3a)となり、下層(2a)のチッ化金属による導電着色層が両サイドに、下層(2b)と上層(2c)とが順次積層されている。この三層からなる電磁波シールド用部材である場合の効果は次の通りである。つまり前記請求項2の二層では、前記するように、視認性付与のために上層(3)の金属表面層を何らかの手段で別途着色する必要があるが、この別途着色の工程を採らなくとも、有色体のチッ化金属導電層を上層(2c)に積層することでもって一挙に表面着色を行うことができる。勿論、この上層チッ化金属層も良導体であるので、上層厚も効率的電磁波シールドを行うのに必要な全厚の加算にも寄与するので、その分中間層(3a)の層厚を適宜変えることもできるが、多くの場合二層までの厚さで電磁波シールドに必要な層厚が得られるので、この上層の厚さは、単に表面着色機能の発現に留め、他の二層のいずれよりも薄くして良い。

【0024】尚、前記三層の層厚構成も、少なくとも効率的電磁波シールドが行えるに必要な全厚(下層+中間層+上層)が確保できるように、その中で適宜決めれば良いが、前記請求項2で述べる金属導電上層(3)を積層することの効果から、一般には同じ金属による前記中間層(3a)は、両サイドの(2b)層と(2c)層よりも厚く設定する。又、前記下層(2b)と上層(2c)とは、前記する様に、一般に該上層は薄くて良いが、色調に若干の差があり、該下層を厚くした方が良い場合も考えられるので、最終的には全体の機能バランスを見て決めることになる。又、同色でも層厚によって色濃度が違うので、透明基板を使う場合は、視認に有効な深い色になるように、この点も考慮して適正な層厚を決める必要もある。

【0025】以上請求項1～3で提供する電磁波シールド用部材について説明したが、次に該各部材の製造方法について説明する。尚各製造方法は、好ましい製造態様として提供するものであり、製造がこれのみに特定されるものではない。

【0026】まず主発明である請求項1に対しては、請求項5に記載する方法で製造される。つまり前記基板(1)に、前記金属自身をターゲットとして窒素ガス中でスパッタリングを行って全面成膜と言うものであ

る。窒素ガス中で該金属がスパッタされるとチッ化金属に変化し、これが濃着色状態で優れた導電性をもった層(2)となって密着固定されるが、この作用機構は、次のように考えられる。つまりまず窒素ガスがプラズマ雰囲気下でイオン化(Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴのいずれかの酸化状態をとる)する。そこにスパッタリングにより飛び出した金属原子(これもイオン化か)が該酸化状態の窒素イオンと直ちに反応し、相当するチッ化金属となる。これが基板に着色チッ化金属導電層として密着成膜されると言うものである。

【0027】そして、スパッタリングの条件としては次のように設定するのが望ましい。まずスパッタリング方式としては、一般に使用されているコンベンショナル又はマグネトロンスパッタリングのいずれかであるが、低温高速でスパッタできる後者の方が好ましい。スパッタリングに際しての窒素ガス濃度は、まずスパッタ室内の空気は除去して、実質的に100%の該ガス雰囲気にすることが必要である。これは仮に酸素が若干でも存在していると、不都合な酸化金属も形成される危険性があるからである。その時の窒素ガス雰囲気濃度(圧力)は、少なくとも所定厚さのチッ化金属が生成されるのに必要な濃度にあることが必要である。一般には $1 \sim 10^{-3}$ Pa程度が維持されれば十分である。又、ターゲットとなる $10^{-4} \sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ の金属は、可能な限り純度の高いインゴットが使用される。又、スパッタリングの印加電力は、一般に $3 \sim 30 \text{ W/cm}^2$ 程度で良い。そしてスパッタ時間は、印加する該電力の強さ、試料とターゲットとの距離を含め層厚設定条件によって決まる。これは事前に予備テストして確認を行うことが望まれる。

【0028】又基板(1)に関しては、事前にその面は少なくとも脱脂洗浄する。好ましいのは特にプラスチック基板では、更に電氣的(コロナとかグロー)又は化学的(酸化剤による)方法で前処理を重ねるのが良い。概略以上の通りであるが、チッ化金属そのものをターゲットとしてスパッタリングを行っても同様にチッ化金属層が形成されるが、(理由は定かでないが)若干基板との密着性に欠ける傾向にある。

【0029】次に請求項2に対しての請求項6を説明する。ここで提供する製造方法は、前記二層とすることの効果から、請求項5の製造方法に加えて、更に前記金属自身による導電層を上層(3)として積層する二工程によって製造するものである。つまり好ましくは、まず前記する何らかの手段でもって、表面前処理された基板(1)に、前記金属自身をターゲットとして、窒素ガス雰囲気中でスパッタリングを行って、前記チッ化金属層を成膜して下層(2a)を形成する。ここでのスパッタリング条件は、基本的には前記請求項5での条件内で行われる。

【0030】次に前記下層(2a)の上に、前記金属自

身による導電金属上層(3)を積層する。この積層手段としては、該金属自身をターゲットとしアルゴンガス中でスパッタリングするか又は電解メッキするかのいずれかの方法が採られる。まず該スパッタリングで行う場合の条件であるが、基本的にはスパッタリング雰囲気が窒素ガスから(不活性ガスの)アルゴンガスへ、そしてその雰囲気濃度が変わる以外は、実質的に前記第一工程で行う条件の範囲内で行われる。アルゴンガスに変えることで、該金属は化学的に変化することもなく、そのまま金属層として積層される。従って該アルゴンガス中には空気(酸素)等の活性ガスは含有されてはならない。該ガス濃度(圧力)は $1 \sim 10^{-3}$ Pa程度で良い。尚、ここでアルゴンガスとしているのは、一般に有効な不活性ガスとして使用されていると言うことだけの理由であり、従ってスパッタリング条件下で金属と何ら反応しない他の不活性ガスであっても良い。

【0031】一方電解メッキによる場合は、まずこの方法は、(前記スパッタリングに対して)より短時間でより厚膜の金属層(3)を積層することができることである。尚、ここで金属の種類によっては、全てが電解(電気)メッキによって行えると言うものでもない。従って該メッキで有効に金属層が形成できるものに限られ、これらの困難な金属に対してはスパッタリングで対処することになる。

【0032】前記電解メッキによる金属層(3)の形成可能な金属としては、一般的に行われている銅、ニッケル、クロム、亜鉛、錫と言ったところである。電解メッキ条件としては、下層のチッ化金属層が陰極となるが、基本的には一般に使用されているメッキ成分含有のメッキ浴中で行なわれ、そしてその時の浴温、pH、陰極及び陽極の電流密度等も、一般に行われているメッキ条件内である。

【0033】二層形成は、前記の条件で行われるが、特にこの電解メッキ法を使用する場合に、次の様な方法で行うこともできる。前記第一工程によって形成されたチッ化金属による着色導電層(2a)の上に、引き続き前記金属自身のスパッタリングを行い、金属の薄膜層を積層する。従って、ここでは前記第二工程で形成する膜厚よりも薄くするので、スパッタリング時間はより短くする。その膜厚は前記第二工程で設ける金属導電厚膜層(3)の $1/30 \sim 1/50$ 程度である。そして、最後に該第二工程での電解メッキを行って、厚膜の金属層(3)とするものである。このような方法を採用場合は、下層のチッ化金属による着色導電層(2a)が、湿気とかメッキ浴そのものに対して、あまり耐性のないような場合に有効である。つまり、これはその着色導電層(2a)を、より安定な単体金属膜で保護しつつ、湿気等にも配慮することなく、安全に電解メッキを行うことができる。

【0034】次に請求項3に対しての請求項7を説明す

10

20

30

40

50

る。ここで提供する製造方法は、前記二層の金属導電層の上に、更に前記チ化金属による着色導電層を積層すると言う第三工程を行うことで製造するものである。つまり、まず好ましくは、前記する何らかの手段により表面前処理された基板(1)に、前記金属自身をターゲットとして、窒素ガス中でスパッタリングを行い、チ化金属により着色導電層(2b)を設ける。次に前記金属自身をターゲットとして、アルゴンガス中でスパッタリングするか又は電解メッキすることで、中間層(3a)としての金属導電層を積層する。そして、最後に該中間層の上に、もう一度該金属自身をターゲットとして、窒素ガス中でスパッタリングを行って、チ化金属により着色導電層(2c)を積層する。下層(2b)と上層(2c)とでもって既に着色されているので、別途上層で行う着色工程は必要でないということになる。

【0035】前記各工程で行うスパッタリング又は電解メッキの条件は、形成する層厚を除き、前記請求項5～6での説明範囲内で行われる。又、多くの場合、各層は同じ金属に基づく層で形成されるが、異なっている場合もある。

【0036】又、前記の請求項5～7の製造方法において使用される金属としては、スパッタリングでも、電解メッキでもいずれでも使える、銅、ニッケル又はクロムのいずれかが好ましい。更にはより低い電気抵抗を持っているということから銅又はニッケルが好ましい。

【0037】かくして得られた前記各電磁波シールド用部材は、用途によってはそのままか又は適宜加工して使用されるが、加工する場合の一例として、CRTとか、PDPに使われる電磁波シールド透明板がある。この加工は、まず該部材の導電面をメッシュ状に代表される網の目状の導電パターンに変えることからである。この加工法は、一般にフォトリソ法(写真製版後酸エッチング)によって行うが、該部材では、特に酸エッチングに対して、同一のエッチング液(例えば約1～3%の過硫酸アンモニウム水溶液)で同一条件でもってエッチングが迅速にできて、しかも原マスクフィルムの網の目パターンが再現される特長もある(従来は異種積層体では、同じエッチング液、同じ条件でのエッチングはできても、サイドエッチングされ易いとか、再現性に欠け易かった。そのために各層の材質にあった条件でのエッチングを行う場合が多かった)。尚、この加工法で、一般に呼ばれているアディティブ法も使える。これは特に前記電解メッキ法を使う場合である。つまりまず基板

(1)にチ化金属による薄層を形成する(場合によって更に金属薄膜層を積層する)。そしてこの上にフォトリソを全面コーティングする。(網の目)線パターンマスクを密着して、紫外露光を行い、現像してパターン線部分を溶解除去する。そして露出したパターン線部分に電解メッキを行う。非パターン線部分の該レジストを剥離除去したら、最後に酸エッチングを行う。該電解メ

ッキ層よりも、非パターン線部分の下層が薄いことで、この部分がより速くエッチングされるので、線パターン部分はほぼそのまま残り、所望の導電パターンが得られる。

【0038】尚、前記網の目パターンの再現性であるが、例えばPDPからの電磁波を網の目パターンでシールドする場合、最低必要とされる電気抵抗 $1\Omega/\square$ が、線幅 $10\mu\text{m}$ 、ピッチ $100\mu\text{m}$ の網の目パターンでも作製できるので精密パターン化も計れる。合わせてより高い透明性と視認性も十分に確保され、従来に増して改良された電磁波シールド材を製造することもできる。

【0039】尚、実際PDPへの使用に際しては、前記得られた透明シールド板は、更に網の目導電パターン面(請求項2での場合は、別途上層の金属パターン面を酸化処理等によって着色することが行われる)が、例えば透明シート(例えばガラス板)で以って接着被覆(この時一端からはアース用電極も引き出される)して保護し、固定支持される。これが電磁波シールドパネルとなって、PDPの画面前面に装着され使用される。

【0040】

【実施例】以下に比較例と共に、実施例によって更に詳述する。尚、本例で言う面電気抵抗、導電メッシュ電気抵抗、電磁波シールド性、透明性及び視認性は次のようにして測定し得たものである。

【0041】●面電気抵抗

得られた透明シールド用フィルムの導電面を、三菱化学株式会社製の抵抗測定器“ロレスターEP、MCP-T360型”にて測定(プローブ・ESP、印加電圧 100V)した表面電気抵抗(Ω/\square)であり、 $S \cdot \rho s$ で示す。

【0042】●導電メッシュパターンの電気抵抗

導電メッシュパターン化したサンプルの導電面を、前記面電気抵抗と同一条件で測定した表面電気抵抗(Ω/\square)であり、 $P \cdot \rho s$ で表す。尚前記 $S \cdot \rho s$ 、 $P \cdot \rho s$ は、15カ所の異なる位置で測定し平均値化した値である。

【0043】●電磁波シールド性

導電メッシュパターン化したサンプルを財団法人 関西電子工業振興センターによる測定装置を用いて、周波数 $0 \sim 1\text{GHz}$ の範囲で測定して得た電磁波減衰量を率(dB)で示した値(一般にKEC法と呼んでいる値)。

【0044】●透明性

導電メッシュパターン化したサンプルを日本電色工業株式会社製の濁度計“タイプNDH-20D”(JIS K7105/1981に基づく)にて測定して得た透過率(Tt)%である。

【0045】●視認性

導電メッシュパターン化したサンプルの導電面に、透明ガラス板(風冷強化)(厚さ 3.2mm)を、芯なし両

10

20

30

40

50

面接着材を介して接着固定し、これを実際にPDPの画面に装着して画像を3人で観察し、比較サンプルとの差を見た。ここでの比較は見た時の瞬間的に感じる鮮明（見易さ）さと、以後長時間見続けた場合の目の疲れ感を官能的に知ることで行った。尚、このチェックは該サンプルの両面（正面であるガラス板側からの観察と裏面側であるPETフィルム側からの観察）について行った。尚、比較サンプルとしては、本出願人の特許出願である特開2000-156591号公報に記載する実施例1にて製造した片面着色の電磁波シールド板（つまり裏面は赤色の銅自身の色、表面は酸化銅により着色された黒色パターン）とした。

【0046】（実施例1）（請求項1の例）

まず片面グロー放電にて前処理した、厚さ125.0 μ m、大きさ500×1000mmの延伸PETフィルム1（ $T_t=90\%$ ）を、次の条件でスパッタリングしてチタ化銅の導電着色層2を全面均一に蒸着した。

- ◎装置・・・マグネトロンスパッタリング、
- ◎ターゲット・・・純銅インゴット（純度99.99%）、
- ◎ガス雰囲気・・・まず真空室を 10^{-4} Paまで真空にした後、次に純度99.99%の乾燥窒素ガスを徐々に導入し置換して内圧を 10^{-2} Paに維持した、
- ◎ターゲットと該PETフィルム1との距離・・・130 mm、
- ◎投入電力・・・10 W/ cm^2 （DC）、
- ◎真空室内温度・・・80℃、
- ◎スパッタ時間・・・100分。

【0047】前記条件で得られた成膜面は、正に黒色に近い濃緑色（暗緑色）を呈したチタ化銅による層2が形成された。そして $S \cdot \rho s$ は、 $(1 \pm 0.2) \times 10^{-2} \Omega/\square$ であった。又、電磁波シールド性は、0.1 GHzで45 dB、0.5 GHzで46 dB、1 GHzで51 dBであった。尚、該層の密着力をセロテープ（登録商標）にてテスト（3回の剥離テスト）したが、全く剥離するようなこともなかった。参考までに本例を図1の断面図で図解しておく。

【0048】（実施例2）（請求項2の例）

実施例1において、スパッタ時間を30秒間に変える以外は同一条件で、スパッタリングを行い、まず下層としてのチタ化銅層2aを全面均一に成膜形成した。この場合該層2aの色は、実施例1と同様に濃緑色を呈していた。真空室内を十分に清掃し、次の操作に整えた。

【0049】そして、前記下層2aのチタ化銅層の上に、次の条件で導電銅層3を積層した。

- ◎装置とターゲットとは実施例1に同じ、
- ◎ガス雰囲気・・・まず真空室を 10^{-4} Paまで真空にした後、次に純度99.99%の乾燥アルゴンガスを徐々に導入・置換して、内圧を 10^{-2} Paに維持した。
- ◎ターゲットと該PETフィルム1との距離・・・130

mm、

- ◎投入電力・・・15 W/ cm^2 （DC）、
- ◎真空室内温度・・・80℃、
- ◎スパッタ時間・・・10分。

【0050】前記条件で得られた上層3の色は赤色で、正に銅そのものであった。つまり裏面は暗緑色で表面は赤色のPETフィルムになった。このものの $S \cdot \rho s$ を測定したところ、 $(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-2} \Omega/\square$ であった。又、電磁波シールド性は、0.1 GHzで44 dB、0.5 GHzで45 dB、1 GHzで49 dBであった。尚、該層の密着力をセロテープ（登録商標）にてテスト（3回の剥離テスト）したが、下層2aからも剥離するようなこともなかった。参考までに本例を図2の断面図で図解しておく。

【0051】（実施例3）（請求項3の例）

実施例2と同一条件で、まず窒素ガス中での銅のスパッタリングを行い、次にアルゴンガス中での銅のスパッタリングを行ってチタ化銅による導電着色層2b（下層）、その上に銅による中間層3aを順次積層した。そして最後に、該中間層の上に該下層と同じ条件でスパッタリングして、チタ化銅による導電着色層2cを積層して終了した。得られたものは全体が暗緑色のPETフィルムになり、 $S \cdot \rho s$ を測定したところ、 $(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-2} \Omega/\square$ であった。又電磁波シールド性は、0.1 GHzで44 dB、0.5 GHzで45 dB、1 GHzで49 dBであった。尚、該三層の密着力をセロテープ（登録商標）にてテスト（3回の剥離テスト）したが、いずれの部分からも剥離するようなこともなかった。参考までに本例を図3の断面図で図解しておく。

【0052】（実施例4）（ニッケルに基づく請求項3の例）

まず、実施例1と同じPETフィルムを用いて次の条件でスパッタリングを行って、下層となるチタ化ニッケルの導電着色層を全面均一に成膜した。

- ◎装置・・・マグネトロンスパッタリング、
- ◎ターゲット・・・純ニッケルインゴット（純度99.99%）、
- ◎ガス雰囲気・・・まず真空室を 10^{-4} Paまで真空にした後、次に純度99.99%の乾燥窒素ガスを徐々に導入・置換して内圧を 10^{-2} Paに維持した。
- ◎ターゲットと該PETフィルム1との距離・・・70 mm、
- ◎投入電力・・・3 W/ cm^2 （DC）、
- ◎真空室内温度・・・100℃、
- ◎スパッタ時間・・・5分。

【0053】前記条件で得られた成膜面は、若干灰色がかった黒色を呈し、チタ化ニッケル下層が形成された。このものの $S \cdot \rho s$ は、 $(6 \pm 0.2) \times 10^{-1} \Omega/\square$ であった

【0054】次に一旦真空を開放して、真空室内を十分に清掃し、次の条件で前記チ化ニッケル下層上に、中間層となるニッケル導電層を積層した。つまり、前記下層形成条件中、ガス雰囲気乾燥アルゴンガス（純度99.99%）に、スパッタ時間を10分に変える以外は、同一条件にてスパッタリングを行った。得られた中間層は銀白色を呈し、ニッケル中間層が積層された。このものの $S \cdot \rho s$ を測定したところ、 $(5 \pm 0.2) \times 10^{-2} \Omega/\square$ であった。

【0055】そして、最後に前記中間層の上に、前記下層で成膜形成したのと同じ条件でスパッタリングを行い、上層としてのチ化ニッケルによる導電着色層を成膜積層した。中間層の銀白色は、下層と同色の灰黒色のチ化ニッケル層で覆われ、全体が灰黒色のPETフィルムになった。このものの $S \cdot \rho s$ を測定したところ、 $(4.7 \pm 0.2) \times 10^{-2} \Omega/\square$ であった。又電磁波シールド性は、0.1GHzで42dB、0.5GHzで43dB、1GHzで46dBであった。尚、該層全体の密着力をセロテープ（登録商標）にてテスト（3回の剥離テスト）したが、いずれからも剥離するようなこともなかった。

【0056】（実施例5）まず実施例2と同一条件で、PETフィルムに、下層としてのチ化銅層を設けたら、次にこの下層の上に銅の薄膜層を積層した。但し該銅薄膜層のスパッタリング時間は2分とした。尚、ここまでの両層の合計厚さは、約0.1 μm であった。

【0057】次に前記二層からなる（導電性）PETフィルムを陰極、純銅板を陽極とする銅電解メッキを行って、銅薄膜層上に該メッキ銅層を積層した。

◎メッキ浴・・・硫酸銅と硫酸とを主成分とする一般的電解浴、

◎陰極電流密度・・・3A/dm²、

◎メッキ時間・・・6分間、

◎メッキ浴温・・・30℃。

【0058】前記電解メッキ後、十分水洗し乾燥し、全厚を測定したら129.1 μm であったので、該メッキ銅層の厚さは約4 μm と言うことになる。表面は赤色を呈し、 $S \cdot \rho s$ は、 $(6 \pm 0.3) \times 10^{-3} \Omega/\square$ であった。

【0059】最後に前記銅メッキ中間層に、前記下層と同じスパッタリング条件で、チ化銅層を積層して終了した。このチ化銅層表面の $S \cdot \rho s$ を測定したところ、 $(5.9 \pm 0.2) \times 10^{-3} \Omega/\square$ であった。又電磁波シールド性は、0.1GHzで44dB、0.5GHzで47dB、1GHzで51dBであった。尚、該層全体の密着力をセロテープ（登録商標）にてテスト（3回の剥離テスト）したが、いずれからも剥離するようになかった。

【0060】（参考例1）（メッシュ導電パターン化の場合の製造例）

前記実施例5で得た電磁波シールド用PETフィルム（450×900mmにカット）を用いて、まず次の条件で写真製版を行ってメッシュパターン状に現像した後、酸エッチングを行って相当するメッシュ状パターンに変えた。まず該フィルム上層のチ化銅層面に、ポジ型フォトリソをロールコートで膜厚2 μm になるように塗布し乾燥した。そしてこの感光面にポジマスクフィルム（線幅17 μm 、ピッチ300 μm の格子状パターン）を真空密着しつつ、露光（紫外光、露光強度130mJ/cm²）を行った。次にアルカリ現像液にて、露光された部分を溶解除去した（未露光の線部分のレジスト膜は残り、露光された非線部分は溶解除去されている）。

【0061】そして、5重量%の過硫酸アンモニウム水溶液を主成分とする、温度30℃に調整されたエッチング液を、前記現像されたPETフィルムの現像面に向かって、3分間均一にスプレー噴射して非線部分をエッチング除去した。エッチングしたら直ちに十分に水洗し、引き続き5重量%の苛性ソーダ水溶液に50秒間浸漬し、残存レジスト膜を剥離除去したら十分に水洗・乾燥して終了した。

【0062】前記得られたPETフィルム面の導電パターンを拡大顕微鏡で観察（500倍）し、格子パターンの再現性をチェックしたところ、エッチングムラもなく、シャープな格子線でもってほぼ原寸通りに再現された。その線幅を測定すると $15 \pm 0.2 \mu m$ であり、表裏面から該パターンの色を確認すると、同様に暗緑色を呈していることも確認した。そして透明性Ttを測定すると81%であり、 $P \cdot \rho s$ は $(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-1} \Omega/\square$ であった。尚、該パターンの開口率を実測再現メッシュから計算で求めると90%であった。

【0063】（参考例2）前記参考例1で得た、メッシュパターン化PETフィルムの表面とガラス板（厚さ3.2mm、Tt=94%の風冷強化板）とを、芯なし両面接着フィルムにて貼合接着しPDP用の電磁波シールド板を製作した。尚、この貼合接着に際しては、予めローリングで押圧しつつ予備接着し、最後に加圧環境下において完全に接着した。これは接着面に気泡が入らない方法として有効である。又、該フィルムの端部にはアース用電極を設け、リード線を引き出し使用に整えた。

【0064】そして、電磁波シールド性を測定したところ、0.1GHzで36dB、0.5GHzで37dB、1GHzで41dBであった。又この電磁波シールド板のTtを測定したところ79%であり、問題のない透明性を有することも確認できた。

【0065】そして、次の順序で視認性をチェックし、比較した。まず比較サンプルからガラス面を前面にして装着し画像を見た。その時に瞬間的に感じる鮮明さを記憶しておき、次に直ちに脱着して本例のサンプルに置き換えて同様にガラス面側から見た。その結果は、比較サ

ンプルは濁り気味で見にくい感じを受けたが、本例サンプルでは、見易い鮮明な画像でとらえることができた。

【0066】次に、裏面（PETフィルム基板側）からの観察を同様に行い視認性を比較した。その結果は、本例サンプルでは前記ガラス面側からの観察と同様の視認性を確認したが、比較サンプルでは、前記の場合とほとんど差のない結果であった（視認効果に好ましくないと考えられる赤系統色は、表又は裏面からの観察に関係なく、良くないことも判る）。以後長時間の観察による目の疲れ感も比較したが、比較サンプルが疲れ感（目の眩き具合）があるのに対して、本サンプルではそれが極めて小さかった。

【0067】。尚、前記チッ化銅層及びチッ化ニッケル層の生成確認は、アルバック社（ULVAC-PHI）製のESCA（X線光電子分析法）5400型測定器にて元素分析することで行った。又、前記参考例1で使用したエッチング液の過硫酸アンモニウム液は、これに変えて、例えば過酸化水素-硫酸系水溶液とか、塩化第二鉄水溶液等でも同様にエッチングできる。

【0068】

【発明の効果】本発明は前記の通り構成されるので次のような効果を奏する。

*【0069】電磁波シールド用部材を構成する導電金属層において、少なくとも下層に、有色で且つ良導電性のチッ化金属を用いることで、良導電性を損なうことなく、より一層の視認性の向上が計れるようになった。

【0070】そして、上層にも同様にチッ化金属層が形成されることで、敢えて従来から別途工程として設けられていた着色工程が必要でなくなった。この結果従来の着色による導電性の変化の懸念もなくなり、より安定した製造品質でもって製造できるようにもなった。

10 【0071】表面から見ても、裏面から見ても視認し易い濃着色層を有しているので、表裏面を気にすることなく、使用することも可能になった。以上特長ある本電磁波シールド用部材の開発で、PDP等に要求された視認性が改善され、その使用もより有利になってきた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の断面図

【図2】実施例2の断面図

【図3】実施例3の断面図

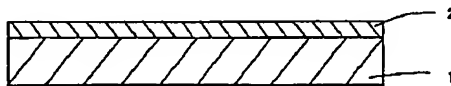
【符号の説明】

20 1 PETフィルム（透明基板）

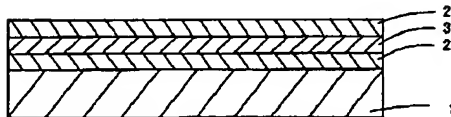
2、2a、2b、2c （暗緑）チッ化銅層

* 3、3a （赤）銅層

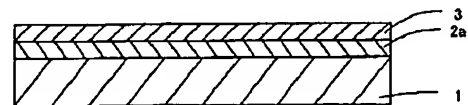
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K044 AA16 AB02 AB10 BA02 BA06
BA10 BA11 B804 BB15 BB16
BC09 CA13 CA18
5E321 AA21 B823 BB41 GG05 GH01